

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 42 006.8

Anmeldetag: 11. September 2002

Anmelder/Inhaber: Siemens Aktiengesellschaft, München/DE

Bezeichnung: Leuchtstoffplatte

IPC: G 01 T, G 21 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Dzierzon". The signature is fluid and cursive, with a large, stylized initial letter.

Dzierzon

Beschreibung**Leuchtstoffplatte.**

- 5 Die Erfindung betrifft eine Leuchtstoffplatte mit einem Substrat und einer darüber liegenden Zusatzschicht, auf die eine Speicherleuchtstoffschicht aufgebracht ist.

In der Medizintechnik und der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung werden allgemein Röntgenleuchtstoffe verwendet. Bei diesen Anwendungen werden einerseits Szintillatoren für eine spontane Emission unter Röntgenanregung und andererseits Speicherleuchtstoffe zur Bildung und Speicherung von Elektronen und Löchern mit anschließender photostimulierter Emission (PSL) beim Bestrahlen mit beispielsweise Rotlicht eingesetzt.

Eine ganz besondere Rolle nehmen dabei die Röntgenleuchtstoffe auf Basis der Alkalihalogenide ein. Beispiele hierfür sind CsI:Na im Röntgenbildverstärker, CsI:Tl in a-Si-Detektor oder neuerdings CsBr:Eu als Speicherleuchtstoffplatte, wie er beispielsweise in Proc. of SPIE, Vol. 4320 (2001), "New Needle-crystalline CR Detector" von Paul J. R. Leblans et. al, Seiten 59 bis 67 beschrieben ist.

Allen vorher genannten medizinischen Anwendungen der Alkalihalogenide ist gemein, dass die Schichten durch thermische Verdampfung der Alkalihalogenide (CsBr, CsI) und der jeweiligen Dotanten (TlI, NaI, EuBr₂) hergestellt werden. Die Stoffe können dabei - je nach Dampfdruck der Materialien - aus einem oder aus zwei Verdampferschiffchen verdampft werden, wie dies beispielsweise der DE 100 61 743 A1 und der DE 195 16 450 C1 zu entnehmen ist.

Damit eine nadelförmigen Schichtstruktur mit Lichtleiteffekt erzielt werden kann, werden die beim obengenannten Stand der Technik beschriebenen Bedampfungen üblicherweise bei erhöhter Substrattemperatur durchgeführt. Der thermische Ausdehnungs-

koeffizient der eingesetzten Alkalihalogenide CsI und CsBr liegt bei $4,8 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$. Als Substrate können Glas, Aluminium, Stahl, Nickel, Titan, Kupfer und Aluminiumoxidkeramik zum Einsatz kommen, deren thermische Ausdehnungskoeffizienten in 5 der nachfolgenden, aus D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I. entnommenen Tabelle 1 aufgelistet sind.

Tabelle 1

Substratmaterial	thermischer Ausdehnungskoeffizient
Glas	$(0,3 - 0,9) \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Aluminium	$2,4 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Stahl	$(1,0 - 1,8) \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Nickel	$1,3 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Titan	$0,8 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Kupfer	$1,7 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Aluminiumoxid	$0,8 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$

10

Wegen der niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten kommt es beim Abkühlen der bedampften Substrate zu Schrumpfungsrisse in den Leuchtstoffschichten. Die Rissfrequenz liegt in der Größenordnung 0,5 - 1,5 mm, wie dies der Figur 1 zu entnehmen 15 ist, die eine rasterelektronenmikroskopische 50fach vergrößerte Aufnahme einer bekannten CsBr:Eu-Schicht zeigt. Die Risse weisen dabei eine Breite von bis zu ca. 10 μm auf, wie sie in der Figur 2 zu sehen sind, in der eine rasterelektronenmikroskopische 1000fach vergrößerte Aufnahme einer bekannten CsBr:Eu-Schicht zu sehen ist. 20

An Korngrenzen, Spalten und Rissen wird bekanntermaßen mehr Licht aus einer Leuchtstoffschicht ausgekoppelt, als aus den Leuchtstoffnadeln selbst. In der Lichthofaufnahme gemäß Figur 25 3 ist eine mikroskopische Darstellung eines Auflichtpunktes einer CsBr:Eu-Schicht mit deutlich helleren Spalten und einem Riss wiedergegeben, die dieses Verhalten zeigt.

Diese geschilderte Problematik ist vor allem bei Speicherleuchtstoffschichten wie beispielsweise CsBr:Eu ausgeprägt. Dabei wird mit einem "Rotlichtpunkt" von 50 - 150 μm Durchmesser die Oberfläche der Leuchtstoffschicht beim Auslesevorgang abgetastet. Bei Glassubstraten kann jedoch die Abtastung auch von der "Unterseite" erfolgen. Dabei kommt es entsprechend der Schichtstruktur zu einem ungleichmäßigen Auslesen der gespeicherten Elektron-Loch-Paare. In der Figur 4 ist die frequenzabhängige Quanteneffizienz (DQE) einer Speicherleuchtstoffschicht dargestellt. Deutlich ist dabei der "unnatürliche" Verlauf der DQE-Kurve von hohen zu niedrige Ortsfrequenzen zu erkennen. Im Bereich um 1 LP/mm ist ein "erzwungenes" Plateau vorhanden, Bei einer höheren Röntgendiffusion verstärkt sich dieser Effekt noch deutlich.

15

Im Gegensatz dazu wird in den Leuchtstoffschichten wie beispielsweise CsI:Na oder CsI:Tl das Licht in den Leuchtstoffnadeln durch die Röntgenquanten erzeugt. Die Auswirkung einer Schichtstruktur ist dabei nicht so problematisch, vor allem dann, wenn keine Photokathode - wie im Falle eines Röntgenbildverstärkers - auf den Leuchtstoffnadeln verwendet wird.

Durch Einlass von Gas während des Bedampfungsprozesses der Leuchtstoffschichten wurde bei obengenanntem Stand der Technik versucht, viele feine Spalten um jede Leuchtstoffnadel herum zu erzeugen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Wunschdenken nur bedingt funktioniert, wie eine in Figur 5 dargestellte, 250fach vergrößerte Kathodolumineszenzaufnahme einer bekannten, nach der DE 100 61 743 A1 hergestellten CsBr:Eu-Schicht zeigt.

Ein weiterer Nachteil dieser Verdampfungsmethode ist, dass je höher der Gasdruck beim Bedampfen ist, desto geringer wird die Dichte der Schicht. Dies hat zur Folge, dass die geometrische Schichtdicke für gleiche Röntgenabsorption um ca. 20% ansteigt und so ein vermehrtes "Übersprechen" von Licht in Nachbarbereiche möglich wird. Die MTF-Verschlechterung ist

dabei genauso hoch, wie bei 20% dickeren Schicht mit "normaler" Dichte und entsprechend höherer Röntgenabsorption und DQE.

5 In der DE 29 29 745 A1 ist beschrieben, einen Leuchtschirm mit Rasterstruktur herzustellen. Hierbei wurde versucht, die Nadelgröße durch die Rasterstruktur des Substratmaterials mittels einer gezielten Aufrauhung vorzugeben. Dabei folgt jeder "Noppe" - Originaloberfläche des Substratmaterial - ein "Graben", eine eingeätzte Vertiefung. Auf jede "Noppe" wächst nun ein großes CsI-Schichtelement auf. Dies führt einerseits dazu, dass Mammographieanwendungen wegen der erforderlichen geringen Strukturgröße praktisch nicht möglich sind. Andererseits ist das Strukturierungsverfahren aufgrund unterschiedlicher Ätzlösungen stark materialabhängig, was fertigungstechnisch ungünstig und nicht umweltfreundlich ist.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, die bisherigen, oben genannten Nachteile des Rasterverfahrens zu beseitigen, so dass eine Mammographieanwendung möglich und keine Materialabhängigkeit gegeben ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Zusatzschicht derart gerastert ist, so dass sich durch Graben getrennte Noppen bilden, auf deren Oberfläche mittels Bedampfung Leuchtstoffnadeln eines Speicherleuchtstoffes ausgebildet sind. Durch die Rasterung nicht des Substrats sondern einer darüber liegende Zusatzschicht wird die Materialabhängigkeit umgangen.

30 Dabei können erfindungsgemäß eine Leuchtstoffnadel oder mehrere getrennte Leuchtstoffnadeln auf einer Noppe ausgebildet sein.

35 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Zusatzschicht zwischen 20 und 100 µm dick ist. Erfindungsgemäß kann sie da-

bei aus einem Material bestehen, dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen $2,5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ und $4,7 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ liegt.

In vorteilhafter Weise kann das Rastermaß (Noppe mit Graben)

5 im Bereich von 10 und 100 μm , vorzugsweise 20 – 50 μm liegen, wobei die Breite der Gräben im Bereich von 5 bis 20 μm liegt.

Als besonders geeignet wurde gefunden, wenn die Zusatzschicht

aus einem Kunststoff, beispielsweise aus Polyimid mit einem

10 Ausdehnungskoeffizient von $3,1 - 3,5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ oder aus Parylene C besteht.

Erfnungsgemäß können die Noppen in einer Rasterstruktur angeordnet sein, die über die Gesamtfläche variiert.

15 Die Noppen und/oder deren Rasterstruktur können n-eckig ausgebildet sein, wobei in vorteilhafter Weise n eine Zahl zwischen drei und sechs annehmen kann.

20 Die Erfindung ist nachfolgend anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine rasterelektronenmikroskopische 50fach vergrößerte Aufnahme einer bekannten CsBr:Eu-Schicht zur Darstellung der Rissfrequenz,

25 Figur 2 eine rasterelektronenmikroskopische 1000fach vergrößerte Aufnahme einer bekannten CsBr:Eu-Schicht zur Verdeutlichung der Rissbreite,

30 Figur 3 eine mikroskopische Aufnahme eines Lichthofes einer CsBr:Eu-Schicht,

35 Figur 4 einen Verlauf der frequenzabhängiger DQE einer CsBr:Eu-Schicht mit "Plateau" durch die bekannte Struktur,

Figur 5 eine 250fach vergrößerte Kathodolumineszenzaufnahme einer bekannten CsBr:Eu-Schicht und

5 Figuren 6 und 7 Querschnitte durch eine erfindungsgemäße Leuchtstoffplatten.

In der Figur 6 ist eine erfindungsgemäße Leuchtstoffplatte, beispielsweise eine Speicherleuchtstoffplatte dargestellt, 10 die ein Substrat 1 aus Glas oder Aluminium aufweist. Auf das Substrat 1 ist eine erfindungsgemäße Zusatzschicht 2 aufgebracht, auf die eine Speicherleuchtstoffsicht 3 aufgedampft ist. Die Zusatzschicht 2 ist dabei derart gerastert, dass sich durch Gruben 4 getrennte Noppen 5 bilden. Durch das Aufdampfen des Speicherleuchtstoffes auf das durch diese Zusatzschicht 2 strukturierte Substrat bilden sich auf den Noppen 5 jeweils einzelne nadelförmige Kristalle des Speicherleuchtstoffes, sogenannte Leuchtstoffnadeln 6, die durch Zwischenräume 7 getrennt sind.

20 In Figur 7 ist eine weitere Ausführung der erfindungsgemäßen Speicherleuchtstoffplatte dargestellt, die im Wesentlichen den gleichen Aufbau aufweist, jedoch ein größeres Zwischenschichtraster bei gleicher Nadelgröße aufweist. Hier sind nur 25 auf jeder der Noppen 5 mehrere getrennte Leuchtstoffnadeln 6 durch Wahl der Ausdehnungskoeffizienten und der Aufdampfbedingungen ausgebildet.

Die Zusatzschicht 2 muss zwischen 20 und 100 μm dick sein und 30 sollte aus einem Material bestehen, dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen $2,5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ und $4,7 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ liegt. Vorteilhafterweise besteht die Zusatzschicht 2 aus einem Kunststoff, insbesondere Parylene C oder einer Polyimidschicht mit einem Ausdehnungskoeffizient von $3,1 - 3,5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. Die Strukturierung mit verschiedenen Mustern beispielsweise quadratisch oder hexagonal kann mit den heute gängigen Methoden, z.B. Fotolithographie/Ätzen, Elektronenstrahl-, Laserstrahl- oder 35

Ionenstrahlverdampfung durchgeführt werden. Die Noppen 5 und/oder deren Struktur können aber auch andere Formen aufweisen. Sie können auch drei-, fünf- oder viel-eckig sein. Auch kann die vorgegebene Struktur über die Fläche variieren.

5

Das so erzeugte Rastermaß, d.h. der Abstand von einer Noppe 5 mit Graben 4 zur nächsten, sollte zwischen 10 und 100 µm, vorzugsweise 20 - 50 µm liegen. Die Breite des Grabens 4 sollte zwischen 5 und 20 µm betragen.

10

Die Wahl einer - wegen der Ausdehnung - geeigneten Zusatzschicht 2 hat zur Folge, dass beim Abkühlen der Speicherleuchtstoffschichten 3 nach dem Bedampfen einerseits die CsBr-Schicht relativ zur "Strukturschicht" 2 stärker schrumpft und andererseits die "Strukturschicht" 2 relativ zum Substrat 1 stärker schrumpft. Dies hat für den ersten geschilderten Abkühlungsprozess zur Folge, dass, wenn mehrere Leuchtstoffnadeln 6 sich auf der strukturierten Zusatzschicht 2 befinden, diese voneinander getrennt werden können. Im zweiten geschilderten Fall wird sich um jede "Noppe" 5 herum ein Spalt oder Zwischenraum 7 ausbilden können. Der Schrumpfprozess ist zweistufig, die Ausbildung von ungleichmäßig groben Rissen, wie es beim aus der DE 29 29 745 A1 bekannten Gegenstand der Fall ist, bleibt aus.

25

Eine feine, für Mammographie geeignete Struktur innerhalb der "Noppen" kann erreicht werden, wenn, wie bereits in der DE 100 61 743 A1 beschrieben, die Bedampfung bei erhöhtem Gasdruck durchgeführt wird. Der erhöhte Gasdruck kann entweder durch Gaseinlass oder durch Verwendung eines Pumpsystems mit entsprechenden hohen Enddruck erreicht werden. Bei den Versuchen hat sich nun gezeigt, dass es günstig ist, entgegen den Angaben in der DE 100 61 743 A1, die Bedampfung bei einem Gasdruck deutlich kleiner 1 Pa durchzuführen. Einerseits kann somit die - nicht gewünschte - "künstliche" Schichtdickenerhöhung vermindert werden und andererseits sind dann keine Risse der CsBr-Schicht quer über die Noppen des Substrats

feststellbar. Die Risse treten nämlich nur dann auf, wenn die Schichtmorphologie zu "locker" ist, also bei hohem Gasdruck (> 1 Pa) die Bedampfung durchgeführt wurde.

- 5 In die nun erhaltene fein strukturierte Speicherleuchtstoffschicht 3 kann in die Zwischenräume 7 eine Farbstoffflösung homogen über die gesamte Schichtoberfläche eingebbracht werden. Der Farbstoff sollte die Komplementärfarbe der die Auflösung bestimmenden Lichtwellenlänge haben. Im Falle des
10 Speicherleuchtstoffes CsBr:Eu blau für das rote Anregungslicht und im Falle des Szintillators CsI:Na rot für das blaue Emissionslicht. Das Lösungsmittel für den Farbstoff darf nicht das verwendete Alkalihalogenid anlösen. Diese Einbringmethode eines Farbstoffes in die Zwischenräume 7 des Speicherleuchtstoffes ist in der DE 44 33 132 C2 beschrieben, ist jedoch bisher daran gescheitert, dass bedingt durch die Risse keine homogene Eindiffusion der Farbstoffflösung möglich war.
15

Durch die Wahl einer geeignet strukturierten Zusatzschicht 2 auf einem Substrat 1 kann eine Leuchtstoffschicht bzw. Speicherleuchtstoffschicht 3 beim Abkühlen nach der Bedampfung unter geeigneten Parametern (Druck, Substrattemperatur) in gewünschter Weise sowohl grob, als auch fein strukturiert werden.
25

Nachfolgend sind lediglich einige Ausführungsbeispiele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffplatte aller Kombinationsmöglichkeiten zwischen Substrat, der darüber liegenden Zusatzschicht und der Bedampfung der Speicherleuchtstoffschicht beschrieben:
30

- a) CsBr:Eu- Bedampfung bei 0,5 Pa und einer Substrattemperatur von 150°C auf mit Parylene C strukturiertes (40 µm Noppen mit 10 µm Graben) Aluminiumsubstrat.
35 CsBr-Schichtdicke 500 µm.
b) CsBr:Eu- Bedampfung bei 0,0005 Pa und einer Substrattemperatur von 300°C auf mit Parylene C strukturiertes (10 µm

Noppen mit 10 μm Graben) Glassubstrat.

CsBr-Schichtdicke 100 μm

c) CsBr:Eu- Bedampfung bei 0,9 Pa und einer Substrattemperatur von 200°C auf mit Parylene C strukturiertes (30 μm

5 Noppen mit 5 μm Graben) Aluminiumsubstrat.

CsBr-Schichtdicke 300 μ

d) CsBr:Eu- Bedampfung bei 0,1 Pa und einer Substrattemperatur von 250°C auf mit Polyimid Pyralin PI 2611 strukturiertes (40 μm Noppen mit 10 μm Graben) Aluminiumsubstrat.

10 CsBr-Schichtdicke 500 μm .

e) CsBr:Eu- Bedampfung bei 0,01 Pa und einer Substrattemperatur von 180°C auf mit Polyimid Pyralin PI 2611 strukturiertes (35 μm Noppen mit 10 μm Graben) Glassubstrat.

CsBr-Schichtdicke 100 μm

15 f) CsBr:Eu- Bedampfung bei 0,8 Pa und einer Substrattemperatur von 220°C auf mit Polyimid Pyralin PI 2611 strukturiertes (25 μm Noppen mit 5 μm Graben) Aluminiumsubstrat.

CsBr-Schichtdicke 300 μ

20 Statt CsBr:Eu können CsI:Tl oder CsI:Na eingesetzt werden.

Als Substratmaterialien können die in Tabelle 1 aufgelisteten Werkstoffe eingesetzt werden. Der Druck kann zwischen 0,0005 und 0,9 Pa liegen. Die Substrattemperatur sollte zwischen 150 und 300°C betragen.

25

Die CsBr:Eu-Schichten können hinterher mit einer Lösung, beispielsweise eine Ethanol- oder Isopropanollösung eines "GEHA-Faserschreibers Nr.204, blau", eingefärbt werden. Für die CsBr:Na-Schichten ist eine Lösung des "Marker edding 300, col 002, rot" geeignet. Auf Wasserfreiheit ist zu achten und ggf. ein Trocknungsmittel einzusetzen.

35 Die Erfindung geht von einer Leuchtstoffplatte mit einem Substrat und einer darüber liegenden Zusatzschicht aus, auf die eine Speicherleuchtstoffschicht aufgebracht ist, bei der zur Erhöhung der Quanteneffizienz (DQE) insbesondere von Spei-

10

cherleuchtstoffschichten störende Risse in den Leuchtstoff-
schichten mittels Substratstrukturierung reduziert werden.

Patentansprüche

1. Leuchtstoffplatte mit einem Substrat (1) und einer darüber liegenden Zusatzschicht (2), auf die eine Speicherleuchtstoffschicht (3) aufgebracht ist, wobei die Zusatzschicht (2) derart gerastert ist, so dass sich durch Gruben (4) getrennte Noppen (5) bilden, auf deren Oberfläche mittels Bedampfung Leuchtstoffnadeln (6) eines Speicherleuchtstoffes ausgebildet sind.
10
2. Leuchtstoffplatte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere getrennte Leuchtstoffnadeln (6) auf einer Noppe (5) ausgebildet sind.
- 15 3. Leuchtstoffplatte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzschicht zwischen 20 und 100 µm dick ist.
- 20 4. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzschicht aus einem Material besteht, dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen $2,5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ und $4,7 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ liegt.
- 25 5. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Rastermaß (Noppe mit Gruben) im Bereich von 10 und 100 µm, vorzugsweise 20 - 50 µm liegt.
- 30 6. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Breite der Gräben im Bereich von 5 bis 20 µm liegt.
- 35 7. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzschicht aus einem Kunststoff besteht.

8. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, durch gekennzeichnet, dass die Zusatzschicht aus Polyimid mit einem Ausdehnungskoeffizient von $3,1 - 3,5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ besteht.

5

9. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, durch gekennzeichnet, dass die Zusatzschicht aus Parylene C besteht.

10

10. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 9, durch gekennzeichnet, dass die Noppen (5) in einer Rasterstruktur angeordnet sind, die über die Gesamtfläche variiert.

15

11. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 10, durch gekennzeichnet, dass die Noppen (5) n-eckig ausgebildet sind.

20

12. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 11, durch gekennzeichnet, dass die Noppen (5) in einer Rasterstruktur angeordnet sind, die n-eckig ausgebildet ist.

25

13. Leuchtstoffplatte nach einem der Ansprüche 11 oder 12, durch gekennzeichnet, dass n eine Zahl zwischen drei und sechs annehmen kann.

Zusammenfassung

Leuchtstoffplatte

- 5 Die Erfindung betrifft eine Leuchtstoffplatte mit einem Substrat (1) und einer darüber liegenden Zusatzschicht (2), auf die eine Speicherleuchtstoffschicht (3) aufgebracht ist, wobei die Zusatzschicht (2) derart gerastert ist, so dass sich durch Gruben (4) getrennte Noppen (5) bilden, auf deren Oberfläche mittels Bedampfung Leuchtstoffnadeln (6) eines Speicherleuchtstoffes ausgebildet sind.
- 10

Figur 6

200212386

1/4

FIG 1

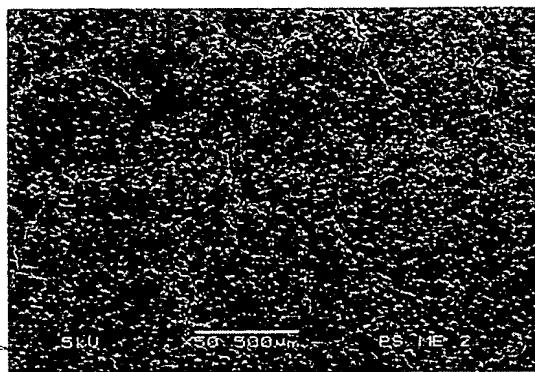


FIG 2



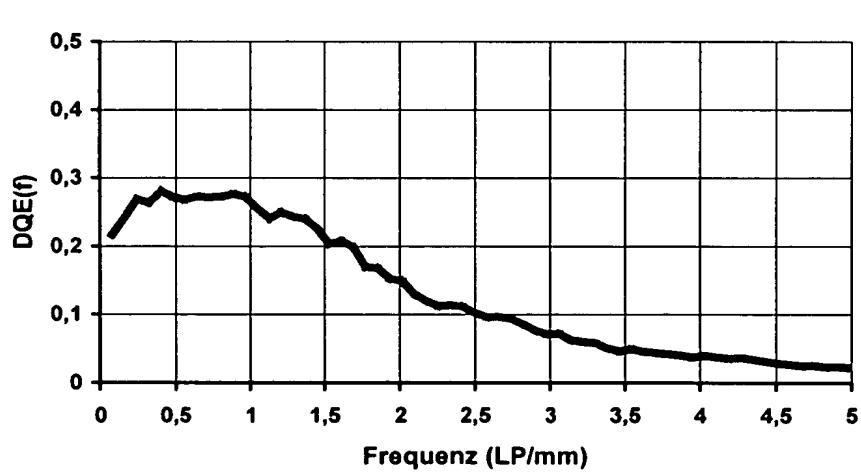
200212386

2/4

FIG 3



FIG 4



200212386

3/4

FIG 5

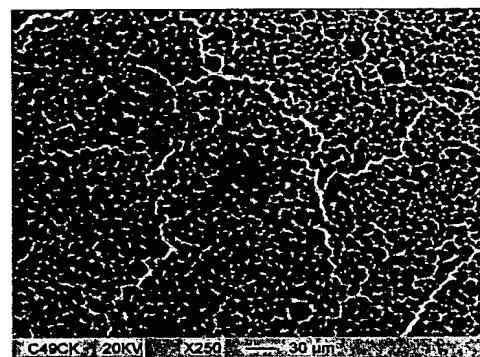
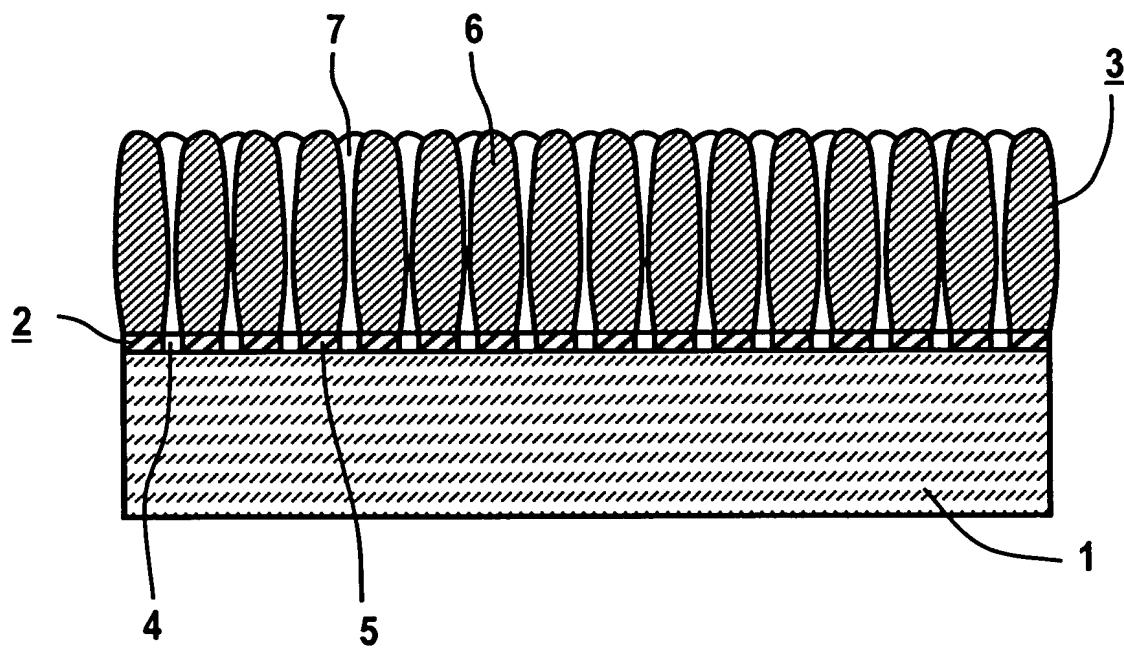


FIG 6



200212386

4/4

FIG 7

